УДК 621.357.2:635.1 (088.8)

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА KF·nHF

В.М. Беляев

Томский политехнический университет
E-mail: belyaev_vm@tpu.ru

Впервые предложен механизм электродных процессов электролиза расплава KF·nHF, сопровождающийся одновременным протеканием на катоде нескольких реакций. Сначала идет разряд ионов H^+ или ионов $(HF)_nH^+$, а затем, после достижения соответствующего напряжения, в выделении водорода участвуют ионы K^+. Основной результат электролиза обеспечивается окислением на аноде ионов $(HF)_nF^-$ до молекулярного фтора, а на катоде – восстановление ионного комплекса $K^+(HF)_nF^-$ с выделением молекулярного водорода. Механизм обоснован термодинамическим анализом возможных суммарных электрохимических реакций, подтверждается теоретическими представлениями об электропроводности электролитов и объясняет аномальные явления электролиза расплава KF·nHF. Расчетные значения равновесных напряжений наиболее вероятных суммарных электродных реакций, обеспечивающих основной результат электролиза расплава KF·nHF, равны 3,51 В для KF·2HF при 363 K и 3,13 В для KF·HF при 523 K.

Слабая изученность механизма и кинетики процессов, протекающих при электролизе системы KF–HF, является одной из причин низкой плотности тока. Считается, что около 30 % рабочего напряжения фторных электролизеров расходуется на анодное перенапряжение. При этом величина перенапряжения от 3 до 4 В является исключением из всех известных электрохимических процессов. Анодное перенапряжение общепринято объяснять омическим перенапряжением, перенапряжением от газовых пузырьков и перенапряжением торможения передачи заряда [1]. Многие исследователи [2–4] считают, что газовое перенапряжение и торможение передачи заряда – связанные проблемы, которые вызваны формированием на анодной поверхности слоя фторированного углерода, $(CF_x)_n$.

При создании условий локального затвердевания электролита в тонкой пленке вблизи электродной поверхности раздела имеет место большое катодное перенапряжение, которое может достигать 8 В или даже выше. Впервые это явление было обнаружено в наших исследованиях среднетемпературного и высокотемпературного электролиза с принудительной циркуляцией электролита, выполненных по закрытой тематике в 1971–1974 гг. и частично опубликованных позднее в работах [5, 6]. В частности, на рис. 1 изображены экспериментальные зависимости напряжения на ячейке от состава электролита, полученные при исследовании высокотемпературного электролиза при плотностях тока 0,5; 1,0 и 1,5 А/см^2 (сплошные линии). Для сравнения на этом рисунке пунктирной лини-

ей показано расчетное падение напряжения на омическом сопротивлении электролита, $\Delta U_{эл}$, при А/см². Примерно 20 лет спустя экспериментальное и теоретическое исследование данного вопроса в среднетемпературном режиме электролиза опубликовали S.Y. Qian и B.E. Conway [7].

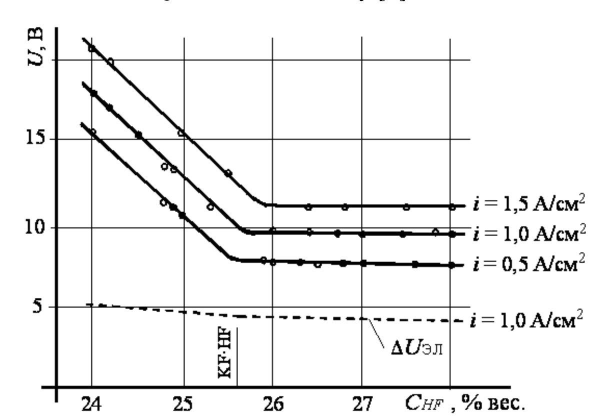


Рис. 1. *Зависимость напряжения на ячейке от состава электролита при w=0,2 м/с, t = 250±2 °С*

В работе [8] при анализе омического перенапряжения электролиза расплава KF·nHF при $n \approx 1$ в интервале температур t = 250...280 °С обнаружено, что при плотностях тока примерно до 0,05 А/см² электропроводность расплава аномально низка. В интервале 0,05...0,15 А/см² электропроводность плавно увеличивается и затем устанавливается ее значение, которое примерно в 19 раз выше начального.

Еще одной особенностью рассматриваемого процесса является то, что нет определенности ни в механизме электродных реакций, ни в величине равновесного напряжения суммарной электрохимической реакции, протекающей на электродах [7–9], что, в свою очередь, не позволяет изучать и кинетику электродных процессов.

В экспериментах по исследованию влияния принудительной циркуляции электролита на параметры работы биполярного среднетемпературного электролизера [10] производилась запись вольтамперных характеристик (i–U) при помощи двухкоординатного самопишущего потенциометра ПДС-021М. Обработка 134 характеристик, подобных изображенной на рис. 2, которые были получены при постепенном повышением напряжения на электродах, показала, что среднее значение напряжения, при котором появляется заметный ток, E_0 = 2,06±0,13 В. Далее, примерно до 4,5 В, имеется прямолинейная начальная ветвь, которой также как и в работе [7], очевидно, отвечает низкая электропроводность электролита. В переходной области (примерно 4,5...5,5 В), отношение $\Delta i/\Delta U$ начинает возрастать, а затем, в основной ветви, остается практически постоянным. Среднее значение так называемого напряжения разложения, т.е. напряжения, получаемого экстраполяцией на нулевую плотность тока основной ветви i–U характеристики, U_0 = 5,27±0,13 В. Среднее значение отношений угловых коэффициентов начальной и конечной ветвей i–U характеристик, соответствующее отношению электропроводностей согласно [8], составляет величину 14,3±1,1. Однако возможно, что начальный ток в работе [10] связан с течением процесса только на крайних электродах (без включения в работу биполярного электрода).

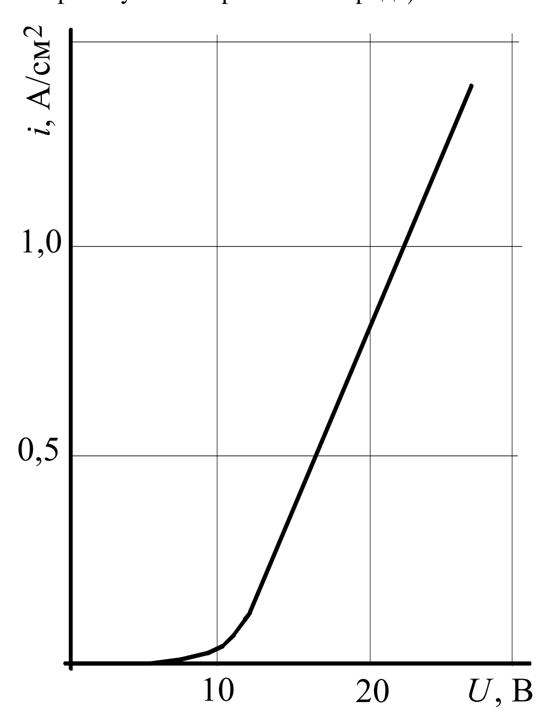


Рис. 2. *Вольт-амперные характеристики биполярного электролизера с двумя ячейками при C_{HF} = 41,6% вес., t = 90 °С и w = 1,2 м/с*

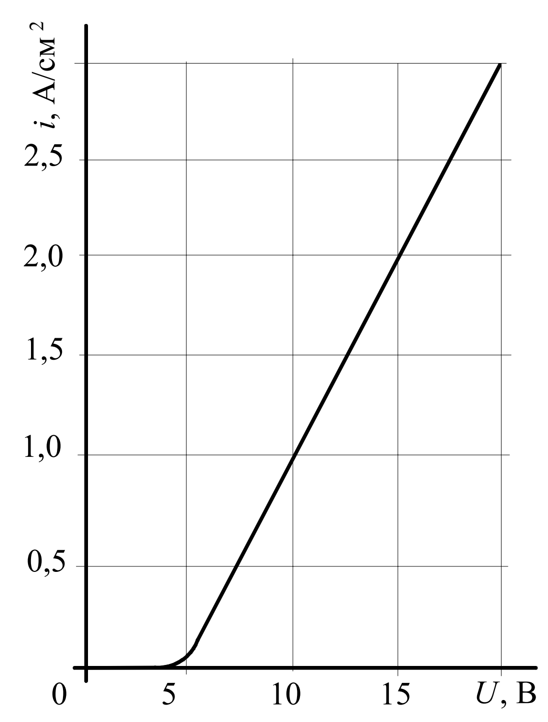


Рис. 3. *Вольт-амперные характеристики электролизной ячейки при C_{HF} = 26,5 % вес., t = 250±5 °С и w = 0,2 м/с*

Анализ 42 аналогичных характеристик (рис. 3), полученных в исследованиях по влиянию скорости движения электролита, *w*, относительно электродов на параметры работы униполярного высокотемпературного электролизера [6], дает среднее значение "напряжения разложения" U_0 = 4,78±0,18 В при $C_{HF} \geq$ 26,0 % вес. и t = 245...278 °С. Среднее значение E_0 и отношение угловых коэффициентов начальной и конечной ветвей i–U характеристик определить невозможно из-за очень малой величины тока начальной ветви.

В работах [11, 12] предполагается, что при плавлении системы KF–HF в расплаве присутствуют ионы K^+, H^+, F^-, HF_2^- и молекулы HF. Однако из анализа ряда работ, посвященных исследованию различных свойств системы KF–HF, следует несколько другое предположение об ионном составе рассматриваемого расплава.

Во-первых, из диаграммы плавкости системы KF–HF [13] следует, что из пяти соединений типа KF·nHF, образующихся в этой системе, лишь одно, KF·HF, имеет ярко выраженный сингулярный угол, свидетельствующий о том, что при плавлении оно практически не разлагается на образующие его компоненты. Это говорит о том, что при плавлении системы KF–HF с концентрацией HF больше, чем в соединении KF·HF (C_{HF} = 25,6 % вес.) в расплаве будут находиться в различных соотношениях все соединения типа KF·nHF и молекулы HF, а при $C_{HF} \leq$ 25,6 % – только KF·HF и KF.

Во-вторых, исследованиями систем MeF_x–HF [14–21] установлено, что при диссоциации фторидов щелочных металлов в HF образуется только два типа простых ионов: Me^+ и HF_2^-. Ионы щелочных металлов в этих расплавах являются слабо сольватированными. Ион HF_2^- является термически устойчивым соединением. Отщепление молекулы HF от него, согласно [11, 22], требует затраты энергии приблизительно 60 ккал/моль. Поэтому избыточные, по отношению к стехиометрическому составу бифторидов щелочных металлов, MeF·HF, молекулы HF входят в сольватную оболочку ионов HF_2^-, образуя с ними достаточно устойчивые соединения типа $H_nF_{n+1}^-$. Энергия связи молекул HF с ионами HF_2^- равна приблизительно 7...8 ккал/моль [23].

Совокупность вышесказанного позволяет предполагать, что при C_{HF} > 25,6 % вес. состав расплавленной системы KF–HF представлен, в основном, ионами K^+, HF_2^-, $H_2F_3^-$, $H_3F_4^-$, $H_4F_5^-$ и молекулами HF, а при C_{HF} < 25,6% вес. – ионами K^+, HF_2^- и молекулами KF.

Вероятность присутствия в расплаве KF·nHF ионов H^+ (простых или сольватированных) должна быть очень низкой. Тем не менее, только их наличие может объяснить разность электропроводностей, обнаруженную A.J. Arvia и J.B. Cusminsky [8].

Общеизвестно, что электропроводность любых электролитов равна сумме электропроводностей анионов и катионов. В нашем случае

$$\chi = \chi_{K^+} + \sum_n \chi_{(HF)_nF^-} + \sum_n \chi_{(HF)_nH^+}, \qquad (1)$$

где χ_i – электропроводность отдельного иона, которую в теоретической электрохимии представляют произведением концентрации образующего ион электролита, c_i, степени его диссоциации, α_i, подвижности иона, λ_i, и его заряда, z_i. Тогда, если в токообразующей электрохимической реакции участвуют не все ионы, то омическая составляющая перенапряжения будет определяться только суммой электропроводностей участвующих в процессе электролиза ионов. Очевидно, что именно такая модель одновременного протекания нескольких электродных реакций отвечает процессу электролиза расплава KF·nHF, когда при малых напряжениях в катодном процессе участвуют только ионы H^+ (простые или сольватированные), а затем, после достижения соответствующего напряжения, включаются ионы K^+.

Последовательность включения электродных реакций в сопряженный процесс, в случае отсутствия данных по теплоте образования, ΔH_T^0, и энтропии, S_T^0, ионов в расплаве KF·nHF, можно определить по значениям ЭДС, E, или равновесных напряжений, $-E$, возможных суммарных токообразующих электродных реакций, которые вычисляются по формулам [24]:

$$E = E_{P,T}^0 + \Delta E;\; E_{P,T}^0 = -\frac{\Delta G_{P,T}^0}{nF};\; \Delta E = -\frac{RT}{nF}\sum_i \nu_i \ln q;$$
$$\Delta G_{P,T}^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum_i \nu_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i - \qquad (2)$$
$$- T[\Delta S_{298}^0 + \sum_i \nu_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i],$$

где $E_{P,T}^0$ – стандартная величина ЭДС суммарной электрохимической реакции при давлении P и температуре T; $\Delta G_{P,T}^0$, ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 – изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии рассматриваемой реакции, соответственно; ν_i, a_i, $(H_T^0 - H_{298}^0)_i$ и $(S_T^0 - S_{298}^0)_i$ – стехиометрические коэффициенты, активности и высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии веществ, участвующих в суммарной электрохимической реакции, соответственно; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея. Стехиометрические коэффициенты продуктов реакции положительны, а исходных веществ – отрицательны.

Вероятные электродные реакции при электролизе расплава KF·nHF представлены в табл. 1, из которой видно, что на аноде выделение газообразного фтора в виде атомов или молекул возможно по реакциям **A** или **B**. Выделение на катоде газообразного водорода в атомарном или молекулярном виде с участием простых или сольватированных ионов H^+ возможно по реакциям **C, D**, а с участием ионов K^+ – по реакциям **E, F** и **G, H**. Возможно также и выделение металлического калия по реакции **I** с дальнейшим выделением водорода химическим путем.

Таблица 1. *Вероятные электродные реакции при электролизе расплава KF·nHF*

	Вероятные анодные реакции		Вероятные катодные реакции
A	$(HF)_n F^- - e^- \rightleftarrows F^+ + n(HF)$	**C**	$(HF)_n H^+ + e^- \rightleftarrows H + n(HF)$
B	$2(HF)_n F^- - 2e^- \rightleftarrows F_2 + 2n(HF)$	**D**	$2(HF)_n H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2n(HF)$
		E	$K^+ + (HF) + e^- \rightleftarrows H + KF$
		F	$2K^+ + 2(HF) + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2KF$
		G	$2K^+ + (HF)_n F^- + e^- \rightleftarrows H + (n-1)(HF) + 2KF$
		H	$4K^+ + 2(HF)_n F^- + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2(n-1)(HF) + 4KF$
		I	$K^+ + e^- \rightleftarrows K$

Таблица 2. *Вероятные реакции при электролизе расплава KF·nHF в условно молекулярной форме*

Суммарная электрохимическая реакция	
A + C	$HF \pm e^- \rightleftarrows H + F$
A + D	$2HF \pm 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2F$
B + C	$2HF \pm 2e^- \rightleftarrows 2H + F_2$
B + D	$2HF \pm 2e^- \rightleftarrows H_2 + F_2$
A + E	$KF\ nHF \pm e^- \rightleftarrows H + F + KF + (n-1)HF$
A + F	$2KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2F + 2KF + 2(n-1)HF$
B + E	$2KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows 2H + F_2 + 2KF + 2(n-1)HF$
B + F	$2KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows H_2 + F_2 + 2KF + 2(n-1)HF$
A + G	$2KF\ nHF \pm e^- \rightleftarrows H + F + 2KF + (2n-1)HF$
A + H	$4KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2F + 4KF + 2(2n-1)HF$
B + G	$4KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows 2H + F_2 + 4KF + 2(2n-1)HF$
B + H	$4KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows H_2 + F_2 + 4KF + 2(2n-1)HF$
A + I	$KF\ nHF \pm e^- \rightleftarrows K + F + nHF$
B + I	$2KF\ nHF \pm 2e^- \rightleftarrows 2K + F_2 + 2nHF$

Так как теплоты образования, ΔH_T^0, и энтропии, S_T^0, ионов в расплаве KF·nHF неизвестны, то для приближенного расчета допустимо записать вероятные суммарные электродные реакции в условно-молекулярной форме (табл. 2). Результаты расчета значений ЭДС по формулам (2) и термодинамическим свойствам веществ, участвующих в суммарных электродных реакциях (табл. 3), сведены в табл. 4.

Неизвестные значения энтропии и высокотемпературных составляющих трифторида калия, KF·2HF, приняты в расчете равными аналогичным значениям для KF·HF. Для расчета ΔE активность HF принята равной его парциальному давлению, p_{HF}, над расплавом KF·nHF; активности получаемых на электродах газов приняты равными их парциальному давлению, т.е. $(1-p_{HF})$; активности остальных веществ, a_i, приняты равными единице. Ассоциация молекул HF в расчетах не учитывается.

Вероятные суммарные электродные реакции в табл. 4 разбиты на четыре группы:

1. Выделение водорода разрядом на катоде ионов $(HF)_nH^+$ по реакциям **D** и **C**.
2. Выделение водорода с участием ионов K^+ и молекул HF по реакциям **E** и **F**.

Таблица 3. *Термодинамические свойства веществ [24] для расчета равновесных напряжений суммарных электродных реакций при электролизе системы KF—HF*

Вещество и его агрегатное состояние*		$\Delta H^0_{f,298}$, ккал/моль	S^0_{298}, кал/(моль·K)	Высокотемпературные составляющие**			
				$(H_T^0 - H_{298}^0)$, ккал/моль		$(S_T^0 - S_{298}^0)$, кал/(моль·K)	
				T=363 K	T=523 K	T=363 K	T=523 K
KF HF	к	–	–	1,9	10	3,5	17
KF 2HF	к	-299,8	–	–	–	–	–
KF	к	-135,90	15,917	1,2	2,7	3,0	6,7
K	к	0	15,34	1,3	2,2	3,8	6,0
F	г	18,88	37,917	0,5	1,2	1,5	3,0
F_2	г	0	48,44	0,7	1,8	2,2	4,5
H	г	52,098	27,391	0,5	1,2	1,4	2,8
H_2	г	0	31,208	0,7	1,6	2,0	3,8
HF	г	-64,8	41,51	0,6	1,6	1,7	3,8

*к – кристаллическое, г – газообразное;
** определены интерполированием

Таблица 4. *Расчетные значения равновесных напряжений (–E) суммарных электродных реакций при электролизе системы KF–HF (P = 1 бар)*

Суммарные электродные реакции		T=363 K (расплав KF·2HF)					T=523 K (расплав KF·HF)				
		ΔG^0_{298}	$\Delta G^0_{P,T}$	$-E^0_{P,T}$	$-\Delta E$	$-E$	ΔG^0_{298}	$\Delta G^0_{P,T}$	$-E^0_{P,T}$	$-\Delta E$	$-E$
		ккал/моль		В			ккал/моль		В		
1	**B + D**	130,60	130,77	2,84	0,10	**2,94**	130,60	131,20	2,84	0,12	**2,96**
	A + D	160,20	158,64	3,44	0,10	**3,54**	160,20	154,45	3,35	0,12	**3,47**
	B + C	227,78	226,56	4,91	0,10	**5,01**	227,78	222,92	4,83	0,12	**4,95**
	A + C	128,69	127,21	5,52	0,10	**5,62**	128,69	123,09	5,34	0,12	**5,46**
2	**B + F**	155,14	139,45	3,02	0,10	**3,12**	153,68	135,08	2,93	0,00	**2,93**
	A + F	177,15	162,10	3,51	0,10	**3,61**	175,69	159,65	3,46	0,00	**3,46**
	B + E	252,31	235,24	5,10	0,10	**5,20**	250,85	226,80	4,92	0,00	**4,92**
	A + E	140,95	131,55	5,70	0,05	**5,75**	140,22	125,03	5,42	0,00	**5,42**
3	**B + H**	179,67	148,13	3,21	0,30	**3.51**	176,75	138,96	3,01	0,12	**3.13**
	A + H	209,27	176,01	3,82	0,30	**4.22**	206,35	162,21	3,52	0,12	**3.64**
	B + G	276,84	243,92	5,29	0,30	**5.59**	273,92	230,68	5,00	0,12	**5.12**
	A + G	153,22	135,90	5,89	0,30	**6,29**	151,76	126,97	5,51	0,12	**5.63**
4	**B + I**	282,24	262,99	5,70	-0,17	**5,53**	280,78	250,13	5,42	-0,13	**5,29**
	A + I	163,50	150,66	6,53	-0,20	**6,33**	162,77	135,37	5,87	-0,13	**5,74**

3. Выделение водорода с участием ионов K^+ и ионов $(HF)_nF^-$ по реакциям **G** и **H**.
4. Восстановление ионов K^+ до металлического калия по реакции **I**.

Наиболее вероятные катодные реакции первой и второй групп отвечают начальной (до 3 В) области напряжения *i–U* характеристики. Из этих двух электродных реакций с близкими равновесными напряжениями на катоде будет преобладать реакция **D** ($-E$ = 2,94...2,96 В), т.к. реакция **F** ($-E$ = 2,93...3,12 В) обеспечивается только диффузией молекул HF, а реакция **D** – диффузией и миграцией ионов $(HF)_nH^+$.

При этом участие в переносе тока ионов K^+ маловероятно, что, согласно формуле (1), дает низкую электропроводность расплава на начальной ветви *i–U* характеристики.

При достижении предельного тока по ионам $(HF)_nH^+$ (или уравнивания порядков массовых скоростей доставки ионов $(HF)_nH^+$ и молекул HF) доля участия ионов K^+ в катодном процессе начнет расти, что отразится на *i–U* характеристике изменением ее угла наклона. Однако, как видно из табл. 4, в переходной области *i–U* характеристики с участием ионов K^+ возможно протекание не только катодной реакции **F**, но и катодной реакции **H** (близки равновесные напряжения суммарных электродных реакций, которые лежат в интервале –E = 3,13...3,51 В). По кинетическим соображениям реакция **H** будет преобладать из-за значительно более высокой концентрации $(HF)_nF^-$-ионов, чем молекул HF, несмотря даже на то, что у $(HF)_nF^-$-ионов обратное направление миграции. Очевидно, что именно реакции **B** и **H** будут обеспечивать основной результат электролиза расплава KF·nHF – выделение на аноде молекулярного фтора за счет окисления ионов $(HF)_nF^-$, а на катоде – выделение молекулярного водорода восстановлением ионного комплекса $K^+(HF)_nF^-$. Равновесное напряжение этой суммарной электродной реакции для KF·2HF при 363 K равно 3,51 В, а для KF·HF при 523 K – 3,13 В.

Полученные теоретические значения равновесных напряжений начальной ветви *i–U* характеристики (2,94 В для KF·2HF и 2,96 В для KF·HF) хорошо согласуются с визуальными наблюдениями за началом выделения газов на аноде и катоде при электролизе системы KF–HF. Так, например, выделение пузырьков водорода при электролизе соединения KF·2HF при $t \approx 100$ °C начинается при напряжении 3,2 ± 0,2 В [25–27], а выделение пузырьков фтора при электролизе соединения KF·HF при t = 250...282 °C – при напряжении 2,65...2,77 В [28–30].

Кроме этого, правильность термодинамического анализа возможных электрохимических реакций при электролизе системы KF–HF подтверждает и тот факт, что молекулярный характер выделения фтора в вероятных электродных реакциях рабочей области *i–U* характеристики хорошо объясняет большую инертность углеродистых анодов к фтору, чем, например, к кислороду при электролизе водных растворов.

Катодная реакция **H**, обеспечивающая выделение водорода в области основной ветви *i–U* характеристики, также хорошо объясняет появление при низких концентрациях HF в электролите большого катодного перенапряжения и его рост с уменьшением концентрации HF (рис. 1). Очевидно, что отвод из приэлектродного слоя молекул KF, образующихся в результате протекания рассматриваемой катодной реакции, невозможен без наличия избыточного, по отношению к стехиометрическим составам соединений KF·2HF или KF·HF, содержания HF.

Таким образом, термодинамические расчеты и литературные данные подтверждают предлагаемый впервые механизм электролиза расплава KF·nHF с одновременным протеканием нескольких электродных реакций. Сначала в катодном процессе участвуют только простые или сольватированные ионы H^+, низкая концентрация которых вызывает быстрый рост напряжения. После достижения соответствующего напряжения, в перенос тока включаются ионы K^+, что приводит к значительному увеличению суммарной электропроводности электролита. Расчетные значения равновесных напряжений этих наиболее вероятных суммарных электродных реакций **В** и **Н**, которые обеспечивают основной результат электролиза расплава KF·nHF, равны 3,51 В при 363 К для KF·2HF и 3,13 В при 523 К для KF·HF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fluorine chemistry: a comprehensive treatment // Mary Howe-Grant, Editor Encyclopedia reprint series, 1995, Sec. 1. – P. 1–27.
2. Bai L. and Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. – 1988. – V. 18. – P. 839–848.
3. Bai L. and Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. – 1990. – V. 20. – P. 916–924.
4. Bai L. and Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. – 1990. – V. 20. – P. 925–931.
5. Kurin N.P., Shashkin B.F., Belyaev V.M., Lozhkomev S.N., Sviridov A.B., Duisebaev B.O. Development of high intensive middle temperature fluorine elektrolyzers // 15th Intern. Symp. on Fluorine Chemistry. – Vancouver, Canada, 1997.
6. Курин Н.П., Шашкин Б.Ф., Беляев В.М и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 3. – С. 92–101.
7. Qian S.Y., Conway B.E. // J. Appl. Electrochem. – 1994. – V. 24. – P. 195–200.
8. Arvia A.J., Cusminsky J.B. // Trans. Faraday Soc. – 1962. – V. 58. – P. 1019–1032.
9. Brown O.R. // Electrochem. Acta. – 1980. – V. 25. – P. 367–368.
10. Kurin N.P., Shashkin B.F., Belyaev V.M. et al. Development of chemical and physical basis of high-intensity methods of fluorine electrochemical production and construction of high unit production unipolar and bipolar fluorine electrolyzers // 12th Intern. Congress of Chemical and Process Eng. – Praha, 1996.
11. Саймонс Дж. Фтор и его соединения: В 2 т. – М.: Иностранная литература, 1953. – Т. 1.
12. Cusminsky J.B. // Rev. Fac. cienc. quim. Univ. nac. La Plata. – 1964. – V. 34. – P. 183.
13. Cady G.H. // J. Amer. Chem. Soc. – 1934. – V. 56. – P. 1431–1434.
14. Woolf A.A. // J. Chem. Soc. – 1950. – № 12. – P. 3678–3681.
15. Clifford A.F., Beachell H.C., Jack W.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1957. – V. 5. – P. 57–70.
16. Waugh J.S., Humphrey F.B., Yost D.M. // J. Phys. Chem. – 1953. – V. 57. – P. 486–490.
17. Peterson S.W., Levy H.A. // J. Chem. Phys. – 1951. – V. 19. – P. 1416–1418.
18. Gote G., Tompson H. // Proc. Roy. Soc. – 1951. – V. 210A. – P. 206.
19. Forrester J.D. et al. // Acta Crystallogr. – 1963. – V. 16. – P. 58.
20. Darmois E. // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 53. – P. 445.
21. Федотова Т.Д., Опаловский А.А., Габуда С.П. // В кн.: Радиоспектрографические методы в структурных исследованиях. – М.: Наука, 1967. – С. 213.
22. Almlof J. // Chem. Phys. Lett. – 1972. – V. 17. – P. 49–52.
23. Аджемян Ц.А., Куценок Ю.Б., Сапрохин А.М. // Сб. статей ГИПХ. – Л., 1968. – С. 113.
24. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 519 с.
25. Watanabe N. et al. // J. Electrochem. Soc. Japan. – 1961. – V. 29. – P. 177.
26. Rudge A.J. // Chem. Ind. (London). – 1949. – V. 16. – P. 247–253.
27. Rudge A.J. // Chem. Ind. (London). – 1956. – V. 23. – P. 504–511.
28. Cusminsky J.B., Arvia A.J. // An. Asoc. quim. Argent. – 1962. – V. 50. – P. 321.
29. Dmowski W. // Przem. chem. – 1971. – V. 50. – P. 492.
30. Fredenhagen H.K., Kreft O.T. // Z. Elektrochem. – 1929. – Bd. 35. – S. 670.